

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PC

(51) Classification internationale des brevets ³ : C22C 21/00; C22F 1/04; B23K 35/28	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 82/01014 (43) Date de publication internationale: 1er avril 1982 (01.04.82)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR81/00116 (22) Date de dépôt international: 9 septembre 1981 (09.09.81) (31) Numéro de la demande prioritaire: 80/19876 (32) Date de priorité: 11 septembre 1980 (11.09.80) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CEGE-DUR SOCIÉTÉ DE TRANSFORMATION DE L'ALUMINIUM PECHINEY [FR/FR]; 66, avenue Marceau, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): COUPRY, Alix [FR/FR]; COUPRY, Elisabeth [FR/FR]; COUPRY, Sabine [FR/FR]; COUPRY, Olivier [FR/FR]; COUPRY, Bruno [FR/FR]; COUPRY, Anne-Marie née		BARRUOL [FR/FR]; représentant COUPRY Bertrand (mineur) [FR/FR]; Les Voûtes, F-38500 Coublevie par Voiron (FR). Les personnes susmentionnées sont les héritiers de COUPRY, Jean (inventeur décédé). (74) Mandataire: PASCAUD, Claude; Pechiney Ugine Kuhlmann, 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cedex 3 (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), DE (brevet européen), GB (brevet européen), JP, NL (brevet européen), US. Publiée Avec rapport de recherche internationale

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A BRAZABLE ALUMINIUM ALLOY

(54) Titre: PROCÉDE DE FABRICATION D'UN ALLIAGE D'ALUMINIUM BRASABLE

(57) Abstract

Brazable aluminium alloys, particularly those intended for the manufacturing of heavy machinery. The alloy according to the invention contains in % by weight:

Fe: 0.10 to 0.7; Ni: 0.40 to 1.0; Mn: 1.00 to 1.5; Cr ≤ 0.5; Si: 0.20 to 0.5; Zr ≤ 0.4; Cu: 0.20 to 0.5; Ti: 0.01 to 0.1; Mg ≤ 0.5; V ≤ 0.4; others, each ≤ 0.05; total ≤ 0.15; The balance being aluminium.

The production method comprises preferably a homogenization in two steps: (a) in the temperature range from 590°C to 610°C during 2 to 36 hours; (b) in the temperature range from 450°C to 500°C during 30 minutes to 24 hours. The alloy is mainly used for manufacturing large heat exchangers.

(57) Abrégé

L'invention se rapporte aux alliages d'aluminium brasables en particulier à ceux destinés à la fabrication de gros appareillages. L'alliage suivant l'invention contient en poids %:

Fe 0,10 à 0,7; Ni 0,40 à 1,0; Mn 1,00 à 1,5; Cr ≤ 0,5; Si 0,20 à 0,5; Zr ≤ 0,4; Cu 0,20 à 0,5; Ti 0,01 à 0,1; Mg ≤ 0,5; V ≤ 0,4 autres chacun ≤ 0,05; total ≤ 0,15; reste aluminium.

Le procédé de fabrication comporte, de préférence, une homogénéisation en deux stades: a) dans le domaine de température 590°C-610°C pendant 2 à 36 heures b) dans le domaine de température 450°C-500°C pendant 30 minutes à 24 heures. L'alliage est principalement utilisé à la fabrication de gros échangeurs de chaleur.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	KP	République populaire démocratique de Corée
AU	Australie	LI	Liechtenstein
BR	Brésil	LU	Luxembourg
CF	République Centrafricaine	MC	Monaco
CG	Congo	MG	Madagascar
CH	Suisse	MW	Malawi
CM	Cameroun	NL	Pays-Bas
DE	Allemagne, République fédérale d'	NO	Norvège
DK	Danemark	RO	Roumanie
FI	Finlande	SE	Suède
FR	France	SN	Sénégal
GA	Gabon	SU	Union soviétique
GB	Royaume-Uni	TD	Tchad
HU	Hongrie	TG	Togo
JP	Japon	US	Etats-Unis d'Amérique

- 1 -

PROCEDE DE FABRICATION D'UN ALLIAGE D'ALUMINIUM BRASABLE

L'invention se rapporte aux alliages à base d'aluminium, brasables, en particulier pour la fabrication de gros appareillages.

On sait que l'alliage le plus apte à la fabrication de gros appareils
5 brasés, tels que des échangeurs de chaleur, est l'alliage 3003, selon la norme AFNOR NF A 50-541.

Cependant, à la suite d'un cycle de brasage de longue durée, ce dernier alliage accuse un niveau de caractéristiques mécaniques très modeste.

10

La durée du cycle imposée, d'une part, par la masse propre de tels appareils, d'autre part, par la nécessité de limiter les vitesses de chauffage et de refroidissement à une faible valeur (de l'ordre de quelques dizaines de °C/heure) pour éviter les contraintes internes d'origine thermique et les distorsions correspondantes.

15

De plus, la durée de brasage elle-même (brasure partiellement ou totalement liquide) étant en général comprise entre quelques dizaines de minutes à plusieurs heures, l'alliage doit résister suffisamment au
20 fluage.

Le but de la présente invention est donc de trouver un alliage à base d'Al brasable et "réfractaire", c'est-à-dire conservant une fraction importante de ses caractéristiques mécaniques pendant et après un brasage de longue durée, sans altération notable de ses autres propriétés
25 d'usage, telles que sa résistance à la corrosion.

L'alliage suivant l'invention, qui répond à ces exigences, a la composition suivante (en poids %) :

30	Fe	0,10 à 0,7
	Mn	1,00 à 1,5
	Si	0,20 à 0,5
	Cu	0,20 à 0,5
	Mg	≤ 0,5
35	Ni	0,40 à 1,0
	Cr	≤ 0,5
	Zr	≤ 0,4



- 2 -

Ti	0,01 à 0,1
V	≤ 0,4
Autres :	
chacun	≤ 0,05
5 total	≤ 0,15
reste	aluminium

Cependant, afin d'obtenir les propriétés optimales, il est préférable que Cu + Mg soit supérieur ou égal à 0,40 %.

10

Une composition préférentielle est la suivante :

Fe	0,20 à 0,5	Cu + Mg	0,40 à 0,8
Mg	1,0 à 1,5	Ni	0,40 à 1,0
Si	0,20 à 0,4	Cr	≤ 0,5
15 Cu	0,25 à 0,5	Zr	≤ 0,4
Mg	≤ 0,5	Ti	0,01 à 0,1
		V	≤ 0,4

reste aluminium et impuretés habituelles.

20 Les alliages suivant l'invention présentent les caractéristiques suivantes :

- 1°/ une excellente aptitude au placage par des alliages de brasure du type Al-Si ou Al-Si-Mg utilisés pour les brasages sous flux, sous gaz inerte ou sous vide;
- 25 2°/ une amélioration de l'ordre de 40 % des caractéristiques mécaniques de traction (charge de rupture et limite élastique) par rapport à l'alliage 3003 utilisé dans les mêmes conditions;
- 3°/ une aptitude au brasage et une résistance à la dissolution par la brasure au moins égales à celle du 3003;
- 30 4°/ un comportement à la corrosion au moins égal à celui du 3003 dans les mêmes environnements chimiques.

De plus, cette augmentation des caractéristiques mécaniques après brasage permet, dans de nombreux cas, de diminuer les épaisseurs de pa-
 35 rois des échangeurs; il en résulte tout à la fois un gain de matière et une plus grande efficacité d'échange calorifique.

L'alliage suivant l'invention présente ses caractéristiques d'utilisa-



- 3 -

tion optimales, en particulier la meilleure résistance à la dissolution par la brasure, si entre la coulée et la déformation à chaud subséquente, il subit un cycle d'homogénéisation en deux étapes :

- 5 a) la première, par maintien dans le domaine 590-610°C pendant 2 à 36 heures;
- b) la deuxième, par maintien entre 450 et 550° C entre 30 minutes et 24 heures;

ces deux étapes étant séparées ou non par un retour à la température ambiante (refroidissement continu ou discontinu).

10

La méthode la plus simple et la plus économique consiste naturellement en un refroidissement lent et contrôlé entre les deux étapes a) et b).

- Bien sûr, l'alliage peut être utilisé sous forme de produit homogène
- 15 auquel, soit on applique la brasure lors du brasage proprement dit, ou qui est mis en contact avec un autre produit revêtu d'un alliage de brasage, ou, soit sous forme de produit composite, revêtu d'un alliage de brasage, obtenu, par exemple, par colaminage à chaud et/ou à froid (tôles ou bandes plaquées une ou deux faces).

20

Bien que l'application principale de l'alliage soit le brasage, il peut également trouver des applications dans tous les cas où le matériau est porté momentanément à haute température, telles que ustensiles de cuisine, collecteurs solaires, enveloppes de pots d'échappement, etc...

25

Les exemples suivants permettront d'illustrer les propriétés des alliages suivant l'invention.

EXEMPLE 1

- 30 On réalise trois produits plaqués en trois couches, composées chacune d'un alliage d'âme et d'un alliage de brasure placé de part et d'autre de l'alliage d'âme avec l'épaisseur par face égale à 5 % de l'épaisseur totale.

- 35 Les compositions suivantes sont obtenues (% en poids) :



- 4 -

		PRODUIT 1		PRODUIT 2		PRODUIT 3	
		âme	placage	âme	placage	âme	placage
5	Fe	0,55	0,4	0,35	0,4	0,35	0,4
	Si	0,36	7,5	0,35	7,5	0,35	7,5
	Cu	0,13	< 0,5	0,35	-	0,45	-
	Mn	1,20	0,05	1,10	0,05	1,10	0,05
	Mg	< 0,05	< 0,05	0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05
10	Ni	< 0,05	-	0,70	-	0,70	-

Le produit 1 est un alliage 3003 plaqué d'alliage de brasure 4343.

Les produits 2 et 3 ont une âme dont la composition est conforme à l'in-
 15 vention; ils sont également plaqués d'alliage 4343.

Les alliages de brasure sont coulés par un procédé connu (coulée semi-continue) et laminés à chaud après réchauffage à 500° C jusqu'à l'épais-
 20 seur compatible avec l'épaisseur des produits plaqués.

Les alliages d'âme sont également coulés en plaques (coulées semi-con-
 25 tinues).

En ce qui concerne les alliages d'âme des produits 2 et 3, on effectue
 25 ensuite un traitement thermique d'homogénéisation avec maintien de 20 h
 à 600°C, suivi d'un refroidissement jusqu'à 500° C (20°C/h).

Après réchauffage à 500° C d'un empilement formé par la plaque de l'un
 des alliages d'âme 1 à 3, entouré sur ses deux grandes faces d'une tôle
 30 en alliage de brasure de composition indiquée ci-dessus, on lamine à
 chaud de façon à obtenir une ébauche plaquée.

La bande plaquée ainsi obtenue est ensuite laminée à froid et les tôles
 composites ainsi obtenues sont ensuite recuites à l'épaisseur finale.

35

Le brasage est effectué en bain de flux après un préchauffage des pro-
 duits de plusieurs heures à une température légèrement inférieure à
 570° C.



- 5 -

L'immersion dans le bain de sel porté à 600° C a une durée de deux heures.

Le refroidissement après brasage est de 30° C par heure.

5

Après le cycle de brasage, les propriétés mécaniques suivantes sont obtenues sur le métal constituant l'âme du produit :

10	(:	R 0,2	:	Rm	:	A)
	(:	MPa	:	Mpa	:	%)
	(:		:		:)
	(Produit 1	:	33	:	104	:	48
	(Produit 2	:	47	:	150	:	32
	(Produit 3	:	45	:	152	:	33
	(:	:	:	:	:	:)

15 La profondeur de la dissolution dans les trois cas examinés ne dépasse pas 20 microns.

EXEMPLE 2

On utilise les mêmes alliages d'âme. La brasure utilisée a la même composition que celle de l'exemple 1, mais avec une addition de 0,3 % de cuivre. Les produits plaqués sont obtenus par la même technique de transformation que celle décrite dans l'exemple 1, avec, pour seule différence, une épaisseur de placage par face de 15 % de l'épaisseur totale obtenue.

25

Après brasage, dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, les propriétés obtenues sont pratiquement les mêmes, en ce qui concerne les alliages d'âme, que dans l'exemple 1.

EXEMPLE 3

On réalise un composite plaqué (épaisseur de placage par face étant de 10 % de l'épaisseur totale) de composition suivante (% en poids) :



- 6 -

	âme	placage
Fe	0,35	0,30
Si	0,35	9,5
Cu	0,30	-
Mn	1,10	-
Mg	0,35	1,00
Ni	0,70	-
Bi	-	0,30

La transformation des produits plaqués est effectuée de la même façon que dans l'exemple 1, sauf en ce qui concerne l'homogénéisation complétée par un maintien de 20 h à 500° C.

15

Le cycle de brasage comporte un échauffement sous vide de 1,33 à 13,3 MPa à une température de 560° C, de façon à homogénéiser la température de l'assemblage à braser, puis un maintien de deux heures dans l'intervalle de température de brasage (580-590° C), de façon à assurer au coeur de l'assemblage le passage à l'état liquide de la brasure, tous jours sous vide. Le refroidissement est ensuite effectué dans le four de brasage, puis à l'air, avec une vitesse de refroidissement suffisamment lente pour assurer l'équilibre thermique au sein de l'appareil.

25 Les caractéristiques mécaniques du métal d'âme obtenues sont les suivantes :

- R_{0,2} : 48 MPa
- R_m : 149 MPa
- A : 31 %

30

La profondeur de dissolution, lors du maintien à la température de brasage, reste inférieure à 30 microns.

- 7 -

REVENDEICATIONS

1/ Procédé d'obtention d'un alliage à base d'Al contenant (en poids %):

Fe	0,10 à 0,7	Ni	0,40 à 1,0
Mn	1,00 à 1,5	Cr	≤ 0,5
Si	0,20 à 0,5	Zr	≤ 0,4
5 Cu	0,20 à 0,5	Ti	0,01 à 0,1
Mg	≤ 0,5	V	≤ 0,4

avec, de préférence Cu + Mg ≥ 0,40

(chacun ≤ 0,05
autres (total ≤ 0,15

10 Reste Aluminium

comprenant l'élaboration, la coulée et une homogénéisation avant transformation à chaud et/ou à froid, caractérisé en ce que l'homogénéisation est effectuée en deux stades :

- a) dans le domaine de température 590°-610° C pendant 2 à 36 heures
15 b) dans le domaine de température 450 à 550° C pendant 30 minutes à 24 heures.

2/ Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les deux stades sont séparés par un refroidissement à la température ambiante.

20

3/ Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le refroidissement entre les deux stades est continu



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 81/00116

I. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ³ : C 22 C 21/00; C 22 F 1/04; B 23 K 35/28																	
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: right; font-size: small;">Minimum Documentation Searched ⁴</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%; border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Classification System</div> </td> <td style="border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Classification Symbols</div> </td> </tr> <tr> <td style="border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Int.Cl.³</div> </td> <td style="border: none; vertical-align: top;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">C 22 C 21/00; C 22 F 1/04; B 23 K 35/28</div> </td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: x-small; margin-top: 5px;"> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁴ </div>			<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Classification System</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Classification Symbols</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Int.Cl.³</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">C 22 C 21/00; C 22 F 1/04; B 23 K 35/28</div>											
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Classification System</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Classification Symbols</div>																
<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Int.Cl.³</div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">C 22 C 21/00; C 22 F 1/04; B 23 K 35/28</div>																
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <th style="width: 10%; border: none; font-size: x-small;">Category ⁶</th> <th style="width: 70%; border: none; font-size: x-small;">Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 20%; border: none; font-size: x-small;">Relevant to Claim No. ¹⁸</th> </tr> <tr> <td style="border: none; vertical-align: top;">A</td> <td style="border: none; vertical-align: top;">GB, A, 498227, published on 4 January 1939, see claims 1,3, and page 2, lines 32-42, and 46-55, Sutton et al.</td> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="border: none; vertical-align: top;">A</td> <td style="border: none; vertical-align: top;">GB, A, 572672, published on 18 October 1945, see claim 1, Bradbury</td> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="border: none; vertical-align: top;">A</td> <td style="border: none; vertical-align: top;">GB, A, 614898, published on 23 December 1948, see claim 1, Bradbury</td> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="border: none; vertical-align: top;">A</td> <td style="border: none; vertical-align: top;">FR, A, 2418275, published on 21 September 1979, see claims 1,2. Aluminium Suisse</td> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> </table>			Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸	A	GB, A, 498227, published on 4 January 1939, see claims 1,3, and page 2, lines 32-42, and 46-55, Sutton et al.	1	A	GB, A, 572672, published on 18 October 1945, see claim 1, Bradbury	1	A	GB, A, 614898, published on 23 December 1948, see claim 1, Bradbury	1	A	FR, A, 2418275, published on 21 September 1979, see claims 1,2. Aluminium Suisse	1
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸															
A	GB, A, 498227, published on 4 January 1939, see claims 1,3, and page 2, lines 32-42, and 46-55, Sutton et al.	1															
A	GB, A, 572672, published on 18 October 1945, see claim 1, Bradbury	1															
A	GB, A, 614898, published on 23 December 1948, see claim 1, Bradbury	1															
A	FR, A, 2418275, published on 21 September 1979, see claims 1,2. Aluminium Suisse	1															
<div style="font-size: x-small;"> ⁶ Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed "T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance </div>																	
IV. CERTIFICATE																	
Date of the Actual Completion of the International Search ¹ 16 December 1981 (16.12.81)		Date of Mailing of this International Search Report ² 23 December 1981 (23.12.81)															
International Searching Authority ¹ European Patent Office		Signature of Authorized Officer ¹⁰															

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 81/00116

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ¹		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Int.Cl. ³ : C 22 C 21/00; C 22 F 1/04; B 23 K 35/28		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁴		
Système de classification	Symboles de classification	
Int.Cl. ³	C 22 C 21/00; C 22 F 1/04; B 23 K 35/28	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁴		
Catégorie ⁶	Identification des documents cités, ¹⁴ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹⁷	N° des revendications visées ¹⁸
	GB, A, 498227, publié le 4 janvier 1939, voir revendications 1,3 et page 2, lignes 32-42 et 46-55, Sutton et al. ---	1
	GB, A, 572672, publié le 18 octobre 1945, voir revendication 1, Bradbury ---	1
A	GB, A, 614898, publié le 23 décembre 1948, voir revendication 1, Bradbury ---	1
A	FR, A, 2418275, publié le 21 septembre 1979, voir revendications 1,2, Aluminium Suisse -----	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁵ Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document cité pour raison spéciale autre que celles qui sont mentionnées dans les autres catégories</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international mais à la date de priorité revendiquée ou après celle-ci</p> <p>« T » document ultérieur publié à la date de dépôt international ou à la date de priorité, ou après, et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée ⁷	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale ⁸	
16 décembre 1981	23 décembre 1981	
Administration chargée de la recherche internationale ⁹	Signature du fonctionnaire autorisé ¹⁰	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	G. L. M. KRUYDENBERG	

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (Octobre 1977)

THIS PAGE BLANK (USPTO)